

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

09/914

PCT/JP 00/00714

日 本 国 特 許 庁

09.02.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 31 MARS 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 3月 1日

EKV

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第052780号

出 願 人

Applicant (s):

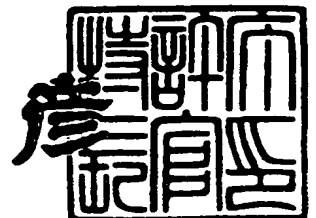
日本電気硝子株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3016215

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P018

【提出日】 平成11年 3月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 6/00

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社
 社内

 【氏名】 俣野 高宏

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社
 社内

 【氏名】 坂本 明彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000232243

 【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社

 【代表者】 森 哲次

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010559

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 温度補償用部材及びそれを用いた光通信デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶粉末と、
非晶質ガラス粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末、ゾルーゲル法により作製したガラス粉末、ソル、ゲルの群から選択された 1 種又は 2 種以上の添加剤

とを混合し、焼結することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有することを特徴とする温度補償用部材。

【請求項 2】 結晶粉末が、珪酸塩、リン酸塩、チタン酸塩及び La、Nd、V、Ta の酸化物の群から選択された 1 種又は 2 種以上の粉末であることを特徴とする請求項 1 記載の温度補償用部材。

【請求項 3】 結晶粉末が、固相法によって作製された β -ユークリプタイト結晶の粉末であることを特徴とする請求項 1 記載の温度補償用部材。

【請求項 4】 結晶粉末の平均粒径が、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の温度補償用部材。

【請求項 5】 熱膨張係数が、 $-40\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、 $-10\sim -120\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の温度補償用部材。

【請求項 6】 所定箇所に溝又は貫通孔が形成されてなることを特徴とする請求項 1 記載の温度補償用部材。

【請求項 7】 結晶粉末と、
非晶質ガラス粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末、ゾルーゲル法により作製したガラス粉末、ソル、ゲルの群から選択された 1 種又は 2 種以上の添加剤

とを混合し、焼結することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有する温度補償用部材を用いてな

ることを特徴とする光通信デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、負の熱膨張係数を有する温度補償用部材と、それを用いた光通信デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

光通信技術の進歩に伴い、光ファイバを用いたネットワークが急速に整備されつつある。ネットワークの中では、複数の波長の光を一括して伝送する波長多重技術が用いられるようになり、波長フィルタやカプラ、導波路等が重要なデバイスになりつつある。

【0003】

この種のデバイスの中には、温度によって特性が変化し、屋外での使用に支障を来すものがあるため、このようなデバイスの特性を温度変化によらずに一定に保つ技術、いわゆる温度補償技術が必要とされている。

【0004】

温度補償を必要とする光通信デバイスの代表的なものとして、ファイバブラッググレーティング（以下、FBGという）がある。FBGは、光ファイバのコア内に格子状に屈折率変化を持たせた部分、いわゆるグレーティングを形成したデバイスであり、下記の数1の式に示した関係に従って、特定の波長の光を反射する特徴を有している。このため、波長の異なる光信号が1本の光ファイバを介して多重伝送される波長分割多重伝送方式の光通信システムにおける重要な光デバイスとして注目を浴びている。

【0005】

【数1】

$$\lambda = 2n\Lambda$$

【0006】

ここで、 λ は反射波長、 n はコアの実効屈折率、 Λ は格子状に屈折率に変化を設けた部分の格子間隔を表す。

【0 0 0 7】

しかしながら、このような F B G は、その周囲温度が変化すると反射波長が変動するという問題がある。反射波長の温度依存性は数 1 の式を温度 T で微分して得られる数 2 の式で示される。

【0 0 0 8】

【数 2】

$$\begin{aligned} \partial \lambda / \partial T &= 2 \{ (\partial n / \partial T) \Lambda + n (\partial \Lambda / \partial T) \} \\ &= 2 \Lambda \{ (\partial n / \partial T) + n (\partial \Lambda / \partial T) / \Lambda \} \end{aligned}$$

【0 0 0 9】

この数 2 の式の右辺第 2 項の $(\partial \Lambda / \partial T) / \Lambda$ は光ファイバの熱膨張係数に相当し、その値はおよそ $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である。一方、右辺第 1 項は光ファイバのコア部分の屈折率の温度依存性であり、その値はおよそ $7.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である。つまり、反射波長の温度依存性はコア部分の屈折率変化と熱膨張による格子間隔の変化の双方に依存するが、大部分は屈折率の温度変化に起因していることが分かる。

【0 0 1 0】

このような反射波長の変動を防止するための手段として、温度変化に応じた張力を F B G に印加し格子間隔を変化させることによって、屈折率変化に起因する成分を相殺する方法が知られている。

【0 0 1 1】

この方法の具体例としては、例えば熱膨張係数の小さい合金や石英ガラス等の材料と熱膨張係数の大きなアルミニウム等の金属とを組み合わせた温度補償用部材に F B G を固定する方法が提案されている。すなわち、図 2 に示すように、熱膨張係数の小さいインバー（商標）棒 1 0 の両端にそれぞれ熱膨張係数の比較的大きい A 1 ブラケット 1 1 a、1 1 b を取り付け、これらのブラケット 1 1 a、

11bに、留め金12a、12bを用いて光ファイバ13を所定の張力で引っ張った状態で固定するようにしている。この時、光ファイバ13のグレーティング部分13aが2つの留め金12a、12bの間にくるようにする。

【0012】

この状態で周囲温度が上昇すると、A1ブラケット11a、11bが伸張し、2つの留め金12a、12b間の距離が短縮するため、光ファイバ13のグレーティング部分13aに印加されている張力が減少する。一方、周囲温度が低下するとA1ブラケット11a、11bが収縮し、2つの留め金12a、12b間の距離が増加するため、光ファイバ13のグレーティング部分13aに印加されている張力が増加する。この様に、温度変化によってFBGにかかる張力を変化させることによってグレーティング部の格子間隔を調節することができ、これによって反射中心波長の温度依存性を相殺することができる。

【0013】

しかしながら、このような温度補償装置は、構造的に複雑になり、その取り扱いが難しいという問題がある。

【0014】

そこで上記の問題を解消する方法として、WO97/28480には、図3に示すように、予め板状に成形した原ガラス体を熱処理することによって結晶化し、負の熱膨張係数を有するガラスセラミック基板14に、FBG15を固定することによってFBG15の張力をコントロールする方法が示されている。尚、図3中、16はグレーティング部分、17は接着固定部、18は錘を示している。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

WO97/28480に開示の方法は、単一部材で温度補償が行えるため、構造的に簡単であり、取り扱いが容易であるという利点はあるが、使用するガラスセラミックの失透性が強いため、得られる形状としては、板状のような単純な形状に限定され、複雑な形状の部材は製造できないという問題がある。

【0016】

また、上記以外にも、特開平10-96827号公報には、Zr-タングステ

ン酸塩系、またはHf-タングステン酸塩系からなる負の熱膨張係数を有する温度補償用部材が開示されているが、これらの原料は非常に高価であり、工業製品としての実用化は困難である。

【0017】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、負の熱膨張係数を有し、複雑な形状でも成形可能であり、安価に製造可能な温度補償用部材と、それを用いた光通信デバイスを提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成すべく種々の実験を行った結果、結晶粉末に所定の添加剤を混合してから焼結させ、その焼結体の内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含有させることによって、負の熱膨張係数を有し、賦形性に優れた温度補償用部材を安価に製造することができることを見だし、本発明を提案するに至った。

【0019】

すなわち本発明の温度補償用部材は、結晶粉末と、非晶質ガラス粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末、ソルーゲル法により作製したガラス粉末、ソル、ゲルの群から選択された1種又は2種以上の添加剤とを混合し、焼結することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有することを特徴とする。

【0020】

また本発明の光通信デバイスは、結晶粉末と、非晶質ガラス粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末、ソルーゲル法により作製したガラス粉末、ソル、ゲルの群から選択された1種又は2種以上の添加剤とを混合し、焼結することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有する温度補償用部材を用いてなることを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明の温度補償用部材は、多数の結晶粉末に対し、非晶質ガラス粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末、ゾルーゲル法により作製したガラス粉末、ソル、ゲルの群から選択された1種又は2種以上の添加剤を混合し、焼結することによって作製されるため、複雑な形状であっても、プレス成形、キャスト成形、押し出し成形等の方法によって容易に、低コストで成形することが可能である。

【0022】

すなわち前記したWO97/28480のように、ガラス原料を溶融、成形後、熱処理によって結晶化させることで負の熱膨張係数を有する結晶化ガラスを得る方法では、ガラス融液の失透性がきわめて強く複雑な形状に成形することは不可能である。つまり、得られる結晶化ガラスが温度補償に十分な負の熱膨張係数を有するためには、その結晶化度が100%に近く、かつ析出結晶の組成が純粋な結晶のそれに近いことが必要であるため、原ガラスの組成は必然的に結晶組成に極めて類似したものにならざるを得ない。そのような原ガラス融液は極めて失透性が強く、ノズルからの射出、キャスト、ロールアウト、冷却等の一連の成形プロセスのあらゆる場面で粗大な結晶が析出して製品の特性を大幅に劣化させるため、複雑な形状の製品は勿論、工業的歩留まりでの生産はほとんど不可能に近い。これに対して、本発明の温度補償用部材は、ガラスを溶融する必要が無く既存の方法で製造された結晶粉末を焼結させるだけで製造できるため、上記のような問題を一切含まない。

【0023】

また本発明の温度補償用部材は、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含んでなるため、焼結過程で成長した結晶粒子の冷却中に結晶粒界に多数のマイクロクラックが発生し、全体として負の熱膨張係数、具体的には、 $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、 $-10 \sim -120 \times 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-30 \sim -90 \times 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ ）の熱膨張係数が得られる。

【0024】

本発明では、異方性の熱膨張係数を有する各結晶粉末粒子が、熱処理中にそれぞれの結晶軸方向の熱膨張係数に従って様々な方向に膨張又は収縮し、各粉末粒子が互いに再配列されて充填密度が高くなり、各粒子同士の接触面積が増加する。このことは熱処理中に粉末粒子が互いに融着しあって表面エネルギーを最小にしようとする傾向を促進させ、その結果、高い強度、具体的には、10MPa以上の曲げ強度を有するセラミック部材が得られるようになる。また本発明においては粉末粒子同士の接触面積を大きくするため、結晶粉末の粒径は50 μ m以下であることが望ましい。

【0025】

尚、熱膨張係数に異方性を示す結晶粉末とは、少なくとも一つの結晶軸方向の熱膨張係数が負であり、他の軸方向には正であるような結晶のことを指し、代表的な例として、 β -ユークリプタイトに代表される珪酸塩、 PbTiO_3 等のチタン酸塩又は $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ 等のリン酸塩等及びLa、Nb、V、Ta等の酸化物の粉末が使用可能であるが、その中でも、特に β -ユークリプタイト結晶粉末は、熱膨張係数の異方性が大きいため適しており、さらに原料粉末を混合して焼成するいわゆる固相法によって作製された β -ユークリプタイト結晶粉末は、原料を一旦溶融する溶融法によって作製されたものに比べ、低温で合成でき粉砕も容易であるため安価に製造でき好適である。

【0026】

さらに本発明では、上記の結晶粉末に加えて添加物を混合するため、曲げ強度がより向上する。すなわち添加剤は、結晶粉末との界面での物質移動によって組成の連続層が形成され、この部分の破壊強度を増大させる作用を有している。また添加剤は、骨材としても作用し、結晶粉末との界面においてクラックを屈曲したり、分岐させて破壊エネルギーを分散させる。さらに添加剤は、結晶粉末の融着を促進させ、融着面積を広くすることで強度を高める作用も有している。

【0027】

添加剤としては、非晶質ガラス粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末、ゾル-ゲル法により作製したガラス粉末、ゾル、ゲルの群から選択される1種又は2種以上が使用される。因みに結晶析出性ガラス粉末とは、熱処理す

ることによって内部に結晶を析出する性質を有するガラス粉末のことであり、また部分結晶化ガラス粉末とは、ガラス中に結晶を析出した結晶化ガラス粉末のことである。

【0028】

添加剤として使用できる非晶質ガラス粉末としては、 SiO_2 ガラス粉末、特に負あるいは小さな熱膨張係数を有する TiO_2 を含有する SiO_2 ガラス粉末、熱膨張係数の小さなホウ珪酸ガラス粉末、アルミノ珪酸ガラス粉末等が使用できる。その添加量は、使用するガラス粉末や結晶粉末の種類、目標とする熱膨張係数によって変化するが、0.3～50体積%の範囲で選択できる。またガラス粉末の粒径も、幅広く選択可能であるが、高強度の焼結体を得るためには、できるだけ細かい粒子が望ましく、平均粒径で $50\mu\text{m}$ 以下とする。

【0029】

非晶質ガラス粉末の添加剤としての効果は、結晶粉末よりも低温で軟化し、それぞれの粉末粒子の界面での物質移動を活発にし、組成連続層を形成しながら粉末粒子同士の融着を促進することである。特に細かな非晶質ガラス粉末を使用することで、融着のための表面積を増加させることができ、結晶粉末の集積密度を高め、強度を向上させることが可能となる。

【0030】

結晶析出性ガラス粉末としては、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス粉末、さらには $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系や $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のガラス粉末が使用できるが、これらに限られるものではない。その添加量は、1～50体積%の範囲で選択でき、平均粒径が 50μ 以下のものが適している。

【0031】

結晶析出性ガラス粉末の添加剤としての効果は、非晶質ガラス粉末と同様、軟化温度が結晶粉末より低いため、粉末粒子界面での物質移動を活発にして組成連続層を形成しながら粉末粒子同士の融着を促進することと、その後、ガラス中あるいは結晶粉末粒子との界面に結晶を析出することによって骨材としても作用し、破壊エネルギーを分散させて強度を向上させることである。

【0032】

部分結晶化ガラス粉末としては、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラス粉末や $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系や $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶化ガラス粉末が使用できるが、これらに限られるものではない。その添加量は、1～50体積%の範囲で選択でき、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下のものが適している。

【0033】

部分結晶化ガラス粉末の添加剤としての効果は、熱処理中にガラス質相が軟化して結晶粉末界面との物質移動を活発にして焼結性を向上させることである。さらに析出する結晶が骨材として作用し強度の向上に寄与する。この部分結晶化ガラス粉末を添加物として使用すると、結晶析出性ガラス粉末を使用するのに比べて、表面の結晶化傾向が緩やかであるため、結晶粉末との反応性の制御が容易となる利点がある。

【0034】

尚、結晶析出性ガラス粉末や部分結晶化ガラス粉末は、組成や焼結のための熱処理条件を調整することで、これらの粉末のほぼ全てを結晶相に変化させることができる。

【0035】

ゾルゲル法で作製したガラス粉末の添加量は、0.5～50体積%の範囲で選択でき、これを添加剤として用いると、粉末粒子界面での物質移動を活発にして組成連続層を形成しながら、粉末粒子同士の融着を促進することになる。

【0036】

また本発明では、添加剤としてゾルやゲルを用いることもできる。ゾルとは、金属アルコキシド溶液のことであり、ゲルとは、それを加水分解して得られる固形物のことであり、添加量としては0.1～50体積%の範囲で選択できる。ゾルやゲルは、結晶粉末に混合してから熱処理すると、ガラス質に変化し、粉末粒子界面での物質移動を活発にして組成連続層を形成しながら、粉末粒子同士の融着を促進することになる。特にゾルを出発物質とする場合、より細かな粒子が得られるため、低温で焼結でき、製造コストを低くすることが可能となる。

【0037】

本発明の温度補償用部材は、多数の結晶粒子に添加剤を混合して集積してから

焼結させて作製するため、プレス成形法、キャスト成形法、押し出し成形法等により、複雑な形状の焼結体を容易に作製することが可能であり、例えば焼結体の所定箇所には溝や貫通孔を容易に形成することができ、このことは光通信デバイスを作製する上で大きな利点となる。

【 0 0 3 8 】

例えば F B G の光ファイバは、温度補償用部材に接着剤（例えばガラスフリットやエポキシ系樹脂）を用いて接着固定されるが、温度補償用部材の所定箇所に溝や貫通孔が形成されていると、接着加工の際、組み立ての自動化が容易になるため、製造コストが安価になる。尚、溝や貫通孔は、1ヶ所に限定されず、複数箇所に形成しても良い。

【 0 0 3 9 】

また一般に F B G 等のファイバ状のデバイスを温度補償用部材に固定するにあたっては、温度補償用部材が固定時の長さより収縮する際にデバイスがたわまないよう、予めデバイスに張力を付与することが必要であるが、上記の溝や貫通孔の直径をデバイスの直径に近づけることにより、使用する接着剤の量を少なくし、薄い接着剤層での固定が可能となる。接着剤層が薄くなれば、接着剤とデバイス、温度補償用部材との間の熱膨張差による応力が低減されるため、溝や貫通孔の全長に亘って接着固定することが可能となり、温度補償用部材が固定時の長さより収縮する場合でもデバイスがたわむことがなく、予め張力を付与する必要がなくなり、より簡便な工程で温度補償機能付き光学デバイスを製造することができる。特に温度補償用部材に精密な貫通孔を形成し、その中にデバイスが挿入される場合には、温度補償用部材がデバイスの位置決め部品としての機能を併せ持つことにもなり、温度補償機能付きデバイスを光ファイバや他のデバイスと接続する際に、それ自身が接続部品としても機能することになる。

【 0 0 4 0 】

【実施例】

以下、本発明のセラミック物品を実施例に基づいて詳細に説明する。

【 0 0 4 1 】

（実施例 1）

β -ユークリプタイトの結晶を粉砕し、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ の結晶粉末を作製すると共に、重量百分率で、 SiO_2 63%、 Na_2O 6%、 Al_2O_3 6%、 B_2O_3 20%、 K_2O 2%、 BaO 3% の組成を有する非晶質ガラス粉末（平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ ）を作製した。その後、上記の結晶粉末に対し、非晶質ガラス粉末を体積比率で 15% 添加し、これらを金型に入れ、 20MPa の圧力でプレス成形することによって、図 1 に示すような、幅 4 mm、厚み 3 mm、長さ 40 mm の角柱形状で、長手方向の上面中央に亘って、幅 1 mm、深さ 1 mm の溝 19a が形成された成形体（圧粉体）19 を作製した。

【0042】

次いで、この成形体 19 を空気中で、 1000°C 、1 時間の条件で熱処理し、焼結させることによって、内部に β -ユークリプタイト結晶を含み、結晶相中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0043】

（実施例 2）

$\text{PbO} \cdot 0.9\text{CaO} \cdot 1(\text{FeO} \cdot 0.5\text{NbO} \cdot 0.5)0.5\text{TiO} \cdot 0.5\text{O}_3$ の結晶を粉砕することによって、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ の結晶粉末を作製すると共に、重量百分率で、 SiO_2 65%、 Al_2O_3 22%、 Li_2O 5%、 K_2O 2%、 P_2O_5 2%、 MgO 1%、 ZnO 3% の組成を有し、加熱することによって内部に β -石英固溶体結晶を析出する性質の結晶析出性ガラス粉末（平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ ）を作製した。

【0044】

その後、上記の結晶粉末に対し、結晶析出性ガラス粉末を体積比率で 15% 添加し、これらを金型に入れ、 20MPa の圧力でプレス成形することによって実施例 1 と同様の成形体を作製した。

【0045】

次いでこの成形体を空気中で、 1200°C 、3 時間の条件で熱処理し、焼結させることによって、内部に $\text{PbO} \cdot 0.9\text{CaO} \cdot 1(\text{FeO} \cdot 0.5\text{NbO} \cdot 0.5)0.5\text{TiO} \cdot 0.5\text{O}_3$ の結晶と β -ユークリプタイト結晶を含み、結晶相中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0046】

(実施例3)

平均粒径が $10\mu\text{m}$ の β -石英固溶体粉末を準備すると共に、重量百分率で、 SiO_2 67%、 Al_2O_3 23%、 Li_2O 5%、 P_2O_5 1.4%、 ZrO_2 2.3%、 SnO_2 1.3%の組成を有し、加熱することによって β -石英固溶体結晶を析出する性質の結晶析出性ガラス粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を作製した。

【0047】

その後、上記の結晶粉末に対し、結晶析出性ガラス粉末を体積比率で40%添加し、これらを金型に入れ、20MPaの圧力でプレス成形することによって実施例1と同様の成形体を作製した。

【0048】

次いでこの成形体を空气中で、 1200°C 、5時間の条件で熱処理し、焼結させることによって、内部に β -石英固溶体、結晶相中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0049】

(実施例4)

実施例1と同様の β -ユークリプタイト結晶粉末に対し、ゾルーゲル法で作製した SiO_2 ガラス粉末（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）を体積比率で20%添加してから、水を加えて粘土状とした後、押し出し成形によって、外形3mm、内径0.3mmのチューブ状成形体を作製した。

【0050】

次いでこの成形体を空气中で、 1200°C 、12時間の条件で熱処理し、焼結させることによって、内部に多数の β -ユークリプタイト結晶を含み、結晶中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0051】

(実施例5)

実施例1と同様の β -ユークリプタイト結晶粉末に対し、濃度 10%の $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 溶液を重量比で 40%混合し、 120°C の温度で乾燥させた後

、金型に入れ、20MPaの圧力でプレス成形することによって実施例1と同様の成形体を作製した。

【0052】

次いでこの成形体を空気中で、900℃、5時間の条件で熱処理し、焼結させることによって、内部にβ-ユークリプタイトおよびアルミナの結晶を含み、結晶相中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0053】

(実施例6)

平均粒径が15μmのNbZr(P₂O₇)₃結晶粉末に対し、重量百分率で、SiO₂ 65%、Al₂O₃ 6%、Li₂O 1%、B₂O₃ 20%、BaO 3%、F 0.5%、Na₂O 2.5%、K₂O 2%からなる非晶質ガラス粉末(平均粒径10μm)を体積比率で20%添加し、これらを金型に入れ、20MPaの圧力でプレス成形することによって実施例1と同様の成形体を作製した。

【0054】

次いでこの成形体を空気中で、1100℃、2時間の条件で熱処理し、焼結させることによって、内部にNbZr(P₂O₇)₃結晶を含み、結晶中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0055】

(実施例7)

平均粒径が5μmのSnO₂粉末に対し、β-ユークリプタイト結晶を80体積%析出した部分結晶化ガラス粉末を、体積比率で50%添加し、これらを金型に入れ、20MPaの圧力でプレス成形することによって実施例1と同様の成形体を作製した。

【0056】

次いでこの成形体を空気中で、1300℃、10時間の条件で熱処理し、焼結させることによって、内部にSnO₂およびβ-ユークリプタイトの結晶を含み、結晶中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0057】

(実施例8)

実施例 1 と同様の β -ユークリプタイト結晶粉末に対し、重量百分率で、 SiO_2 65%、 Al_2O_3 22%、 Li_2O 5%、 K_2O 2%、 P_2O_5 2%、 MgO 1%、 ZnO 3%の組成を有し、加熱することによって内部に β -石英固溶体結晶を析出する性質の結晶析出性ガラス粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を体積比率で45%添加し、これらを金型に入れ、20MPaの圧力でプレス成形することによって実施例 1 と同様の成形体を作製した。次いで、この成形体を空气中で、 1250°C 、5時間の条件で熱処理し、焼結させることによって、内部に β -ユークリプタイト結晶を含み、結晶相中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0058】

（比較例 1）

$\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が1:1:2であるようなガラス融液を金型に鋳込んで冷却し、実施例 1 と同様の形状に成形した後、次いで 1300°C で15時間熱処理することで結晶相中に多数のマイクロクラックを含む β -ユークリプタイトから成る結晶化ガラスを得た。

【0059】

（比較例 2）

平均粒径が $5\mu\text{m}$ の SnO_2 粉末を実施例 1 と同様の形状にプレス成形してから、 1400°C 、15時間の条件で熱処理し、焼結させることによってセラミック焼結体を作製した。この焼結体は、内部に SnO_2 結晶を含んでいたが、結晶中にマイクロクラックは形成されていなかった。

【0060】

こうして作製した実施例と比較例のセラミック焼結体について、熱膨張係数と曲げ強度および成形性を評価し、その結果を表 1 に示した。

【0061】

【表 1】

	熱膨張係数 ($\times 10^{-7}$ / $^{\circ}\text{C}$)	曲げ強度 (MPa)	成形性
実施例1	-72	45	良
実施例2	-55	30	良
実施例3	-45	20	良
実施例4	-85	35	良
実施例5	-80	20	良
実施例6	-40	40	良
実施例7	-30	20	良
実施例8	-80	20	良
比較例1	-80	20	不良
比較例2	+40	20	良

【0062】

表から明らかなように、実施例の各セラミック焼結体は、 $-30 \sim -85 \times 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ の負の熱膨張係数を有し、曲げ強度が20MPa以上と高く、しかも所望形状の溝や貫通孔を有する形状に容易に形成できることから、特にFBGに使用する温度補償用部材として適していた。

【0063】

一方、比較例1の結晶化ガラスは成型時に著しい失透を生じたため所望の形状に成形することができず、比較例2のセラミック焼結体は、熱膨張係数が正であるため、温度補償用部材としては使用できないものであった。

【0064】

尚、表中の熱膨張係数は、ディラトメーターによって $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における熱膨張係数を測定したものであり、曲げ強度は、各セラミック焼結体を $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 35\text{mm}$ の板状に成形加工し、JIS R1601に準拠して三点加重曲げ試験法によって測定したものである。また成形性は、図1に示す成形体を精度良く作製できた場合は良、精度良く作製できなかった場合は不良

とした。さらに結晶相の同定は、X線回折によって調べ、また走査型電子顕微鏡を用いてマイクロクラックの有無を観察した。

【0065】

【発明の効果】

以上のように本発明の温度補償用部材は、負の熱膨張係数を有し、複雑な形状の部材であっても容易に、低コストで成形することが可能であり、特にFBGを始めとして、カプラ、導波路等の光通信デバイスの温度補償用部材として使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の温度補償用部材となるセラミック焼結体を示す斜視図である。

【図2】

従来のFBGの反射波長の温度変化に対する変動を防止する装置を示す正面図である。

【図3】 表面にFBGを固定した負の熱膨張係数を有するガラスセラミック基板を示す斜視図である。

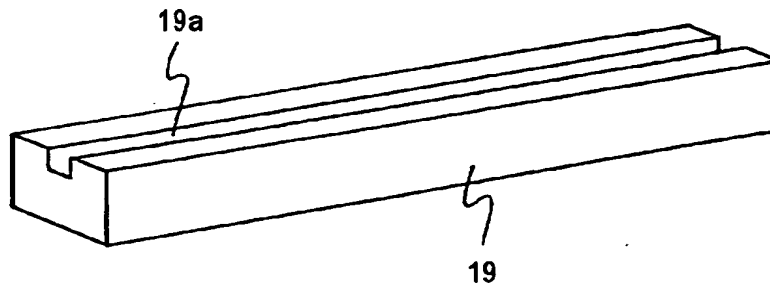
【符号の説明】

- 10 インバー棒
- 11a、11b A1ブラケット
- 12a、12b 留め金
- 13、15 光ファイバ
- 13a、16 グレーティング部分
- 14 負の熱膨張係数を有するガラスセラミック基板
- 17 接着固定部
- 18 錘

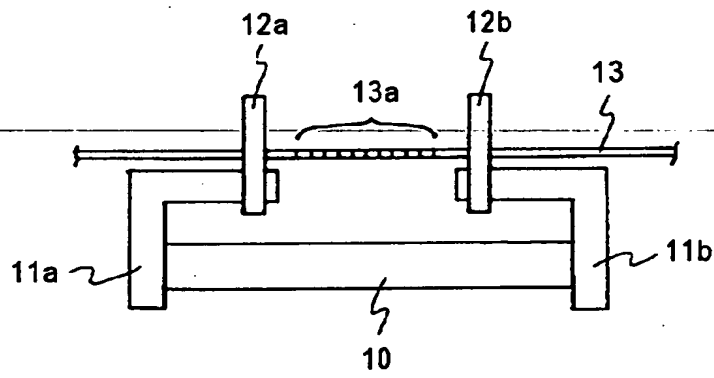
【書類名】

図面

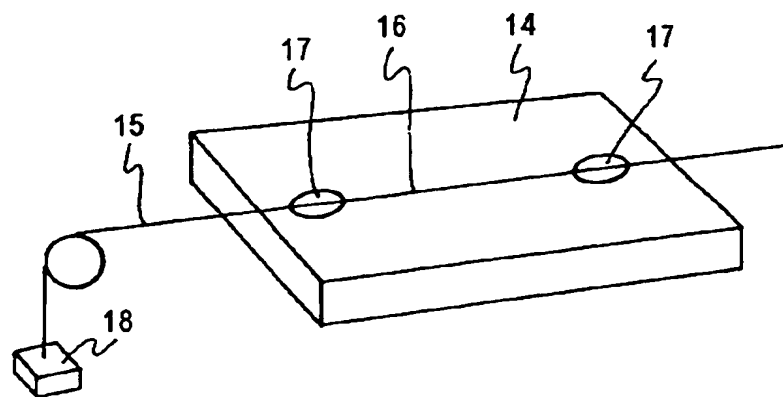
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 負の熱膨張係数を有し、複雑な形状でも成形可能であり、安価に製造可能な温度補償用部材と、それを用いた光通信デバイスを提供することを目的とする。

【構成】 本発明の温度補償用部材は、結晶粉末と、非晶質ガラス粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末、ソルーゲル法により作製したガラス粉末、ソル、ゲルの群から選択された 1 種又は 2 種以上の添加剤とを混合し、焼結することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有することを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 3 2 2 4 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 8 日
[変更理由] 新規登録
住 所 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号
氏 名 日本電気硝子株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)